

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-039428

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

B29B 13/02
B29B 9/12
C08J 3/12
C08J 7/00
// C08L 67:04

(21)Application number : 2002-104076

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 13.04.1993

(72)Inventor : SUZUKI KAZUHIKO
WATANABE TAKAYUKI
KITAHARA YASUHIRO
AJIOKA MASANOBU

(54) PELLET OF THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION HAVING IMPROVED HEAT RESISTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for molding a lactate polymer to be decomposed in the natural environment and having an excellent molding stability.

SOLUTION: (1) A pellet of a thermoplastic polymer composition having an improved heat resistance is obtained by crystallizing the pellet of the thermoplastic polymer composition containing a polylactate or a lactate and hydroxycarboxylate copolymer. (2) The method for molding the pellet of the thermoplastic polymer composition comprises the steps of previously crystallizing the pellet of the composition containing the polylactate or the lactate and hydroxycarboxylate copolymer, and then molding the pellet. (3) A molding obtained by molding the pellet by the method of (2). (4) A method for improving moldability of the pellet containing the lactate polymer composition comprises the steps of previously crystallizing the pellet of the composition containing the polylactate or the lactate and hydroxycarboxylate copolymer, and then molding the pellet. Accordingly, (1) the pellet having the improved heat resistance can be provided. (2) The molding having the improved heat resistance can be provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-39428
(P2003-39428A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
B 2 9 B 13/02	Z B P	B 2 9 B 13/02	Z B P 4 F 0 7 0
9/12		9/12	4 F 0 7 3
C 0 8 J 3/12	C F D	C 0 8 J 3/12	C F D Z 4 F 2 0 1
7/00	3 0 1	7/00	3 0 1
// C 0 8 L 67:04		C 0 8 L 67:04	
審査請求 有 請求項の数16 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-104076(P2002-104076)
(62) 分割の表示 特願平5-86490の分割
(22) 出願日 平成5年4月13日(1993.4.13)

(71) 出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72) 発明者 鈴木 和彦
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社社内
(72) 発明者 渡辺 孝行
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社社内
(72) 発明者 北原 泰広
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性が改善された熱可塑性ポリマー組成物のペレット

(57) 【要約】

【目的】 自然環境下で分解する乳酸系ポリマーの成形安定性優れた成形方法。

【構成】 ① ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを含んでなる熱可塑性ポリマー組成物のペレットを、結晶化させることにより、耐熱性が改善された熱可塑性ポリマー組成物のペレット。 ② ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを含んでなる熱可塑性ポリマー組成物のペレットを、予め結晶化した後に成形することとを特徴とする、熱可塑性ポリマー組成物のペレットの成形方法。 ③ ②の成形方法により成形された成形体。 ④ ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを含んでなる熱可塑性ポリマー組成物のペレットを、予め結晶化した後に成形することとを特徴とする、乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットの成形性を改善する方法。

【効果】 ① 耐熱性が改善されたペレットを提供できる。 ② 耐熱性が改善された成形体を提供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを含んでなる熱可塑性ポリマー組成物のペレットを、結晶化させることにより、耐熱性が改善された熱可塑性ポリマー組成物のペレット。

【請求項 2】 乳酸が、L-乳酸、および／または、D-乳酸であることを特徴とする、請求項 1 に記載の耐熱性が改善された熱可塑性ポリマー組成物のペレット。

【請求項 3】 ヒドロキシカルボン酸が、グリコール酸であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の耐熱性が改善された熱可塑性ポリマー組成物のペレット。

【請求項 4】 乳酸が、L-乳酸の比率が、75%以上であることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の耐熱性が改善された熱可塑性ポリマー組成物のペレット。

【請求項 5】 70℃～130℃の温度範囲で加熱処理することにより結晶化させることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の耐熱性が改善された熱可塑性ポリマー組成物のペレット。

【請求項 6】 ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを含んでなる熱可塑性ポリマー組成物のペレットを、予め結晶化した後に成形することを特徴とする、熱可塑性ポリマー組成物のペレットの成形方法。

【請求項 7】 乳酸が、L-乳酸、および／または、D-乳酸であることを特徴とする、請求項 6 に記載の熱可塑性ポリマー組成物のペレットの成形方法。

【請求項 8】 ヒドロキシカルボン酸が、グリコール酸であることを特徴とする、請求項 6 又は 7 に記載の熱可塑性ポリマー組成物のペレットの成形方法。

【請求項 9】 乳酸が、L-乳酸の比率が、75%以上であることを特徴とする、請求項 6 乃至 8 の何れかに記載の熱可塑性ポリマー組成物のペレットの成形方法。

【請求項 10】 70℃～130℃の温度範囲で加熱処理することにより結晶化させることを特徴とする、請求項 6 乃至 9 の何れかに記載の熱可塑性ポリマー組成物のペレットの成形方法。

【請求項 11】 請求項 6 乃至 10 の何れかに記載した成形方法により成形して得られる成形体。

【請求項 12】 ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを含んでなる熱可塑性ポリマー組成物のペレットを、予め結晶化した後に成形することを特徴とする、乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットの成形性を改善する方法。

【請求項 13】 乳酸が、L-乳酸、および／または、D-乳酸であることを特徴とする、請求項 12 に記載の乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットの成形性を改善する方法。

【請求項 14】 ヒドロキシカルボン酸が、グリコール酸であることを特徴とする、請求項 12 又は 13 に記載

の乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットの成形性を改善する方法。

【請求項 15】 乳酸が、L-乳酸の比率が、75%以上であることを特徴とする、請求項 12 乃至 14 の何れかに記載の乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットの成形性を改善する方法。

【請求項 16】 70℃～130℃の温度範囲で加熱処理することにより結晶化させることを特徴とする、請求項 12 乃至 16 の何れかに記載の乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットの成形性を改善する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物を含んでなるペレットであって、結晶化させることにより耐熱性が改善された、乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットに関する。本発明は、ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物を含んでなるペレットを、予め結晶化した後に成形することを特徴とする、乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットの成形方法に関する。本発明は、ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物を含んでなるペレットを、予め結晶化した後に成形することを特徴とする、乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットを成形して得られる成形体に関する。本発明は、ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物を含んでなるペレットを、予め結晶化した後に成形することを特徴とする、乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットの成形性を改善する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、成形加工樹脂としてはポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂が使用されている。係わる樹脂から製造された成形体は、廃棄する際、ゴミの量を増やすうえに、自然環境下での分解速度が殆どないため、埋設処理しても、半永久的に地中に残留する。また投棄されたプラスチック類により、景観が損なわれ海洋生物の生活環境が破壊されるなどの問題も起こっている。

【0003】一方、熱可塑性樹脂で生分解のある樹脂として、ポリ乳酸または乳酸とその他のヒドロキシカルボン酸のコポリマー（以下乳酸系ポリマーと称する。）が開発されている。これらの樹脂は、動物の体内で数ヶ月から1年のうちに100%生分解し、また、土壌や海水中に置かれた場合、湿った環境下では数週間で分解を始め約1年から数年で消滅し、さらに分解生成物は、人体に無害な乳酸と二酸化炭素と水になるという特性を有している。

【0004】係る乳酸系ポリマーは、軟化点が低く成形

機のペレット供給口であるホッパー下部付近でペレット同士の表面が融着し易い。該融着部付近の温度を下げてペレットの融着を防止すると、該ペレットがキシミ連続に供給ができないとの問題があり、押出成形、射出成形及びブロー成形の成形加工において均一な肉厚、外観等を連続に得ることが困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題の一つは、自然環境下で分解可能な乳酸系ポリマーペレットの耐熱性を改善し、成形工程における成形安定性を改善することである。本発明が解決しようとする課題の一つは、ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物を含んでなるペレットであって、結晶化させることにより耐熱性が改善された、乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットを提供することである。本発明が解決しようとする課題の一つは、ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物を含んでなるペレットを、予め結晶化した後に成形することを特徴とする、乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットの成形方法を提供することである。本発明が解決しようとする課題の一つは、ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物を含んでなるペレットを、予め結晶化した後に成形することを特徴とする、乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットの成形性を改善する方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため、鋭意検討した結果、本発明に到ったものである。即ち、本発明は、以下の〔1〕～〔16〕に記載した事項により特定される。

〔1〕 ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを含んでなる熱可塑性ポリマー組成物のペレットを、結晶化させることにより、耐熱性が改善された熱可塑性ポリマー組成物のペレット。

〔2〕 乳酸が、L-乳酸、および／または、D-乳酸であることを特徴とする、〔1〕に記載の耐熱性が改善された熱可塑性ポリマー組成物のペレット。

〔3〕 ヒドロキシカルボン酸が、グリコール酸であることを特徴とする、〔1〕又は〔2〕に記載の耐熱性が改善された熱可塑性ポリマー組成物のペレット。

〔4〕 乳酸が、L-乳酸の比率が、75%以上であることを特徴とする、〔1〕乃至〔3〕の何れかに記載の

耐熱性が改善された熱可塑性ポリマー組成物のペレット。

〔5〕 70℃～130℃の温度範囲で加熱処理することにより結晶化させることを特徴とする、〔1〕乃至〔4〕の何れかに記載の耐熱性が改善された熱可塑性ポリマー組成物のペレット。

〔6〕 ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを含んでなる熱可塑性ポリマー組成物のペレットを、予め結晶化した後に成形することを特徴とする、熱可塑性ポリマー組成物のペレットの成形方法。

〔7〕 乳酸が、L-乳酸、および／または、D-乳酸であることを特徴とする、〔6〕に記載の熱可塑性ポリマー組成物のペレットの成形方法。

〔8〕 ヒドロキシカルボン酸が、グリコール酸であることを特徴とする、〔6〕又は〔7〕に記載の熱可塑性ポリマー組成物のペレットの成形方法。

〔9〕 乳酸が、L-乳酸の比率が、75%以上であることを特徴とする、〔6〕乃至〔8〕の何れかに記載の熱可塑性ポリマー組成物のペレットの成形方法。

〔10〕 70℃～130℃の温度範囲で加熱処理することにより結晶化させることを特徴とする、〔6〕乃至〔9〕の何れかに記載の熱可塑性ポリマー組成物のペレットの成形方法。

〔11〕 〔6〕乃至〔10〕の何れかに記載した成形方法により成形して得られる成形体。

〔12〕 ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを含んでなる熱可塑性ポリマー組成物のペレットを、予め結晶化した後に成形することを特徴とする、乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットの成形性を改善する方法。

〔13〕 乳酸が、L-乳酸、および／または、D-乳酸であることを特徴とする、〔12〕に記載の乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットの成形性を改善する方法。

〔14〕 ヒドロキシカルボン酸が、グリコール酸であることを特徴とする、〔12〕又は〔13〕に記載の乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットの成形性を改善する方法。

〔15〕 乳酸が、L-乳酸の比率が、75%以上であることを特徴とする、〔12〕乃至〔14〕の何れかに記載の乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットの成形性を改善する方法。

〔16〕 70℃～130℃の温度範囲で加熱処理することにより結晶化させることを特徴とする、〔12〕乃至〔16〕の何れかに記載の乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットの成形性を改善する方法。

【0007】本発明における乳酸ポリマーとは、乳酸または乳酸とその他のヒドロキシカルボン酸（例、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒド

ロキシカプロン酸等)から直接脱水縮合するか、乳酸の環状2量体であるラクタイトまたはヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体、例えばグリコール酸の2量体であるグリコライドや6-ヒドロキシカプロン酸の環状エステルであるε-カプロラクトン等の共重合可能なモノマーを適宜用いて開環重合させたものでもよい。

【0008】直接脱水縮合する場合は、乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸を好ましくは有機溶媒、特にフェニルエーテル系溶媒の存在下で共沸脱水縮合し、特に好ましくは共沸により留出した溶媒から水を抜き実質的に無水の状態にした溶媒を反応系に戻す方法によって重合することにより、本発明に適した強度を持つ高分子量のポリ乳酸が得られる。原料としての乳酸は、L-乳酸またはD-乳酸またはそれらの混合物のいずれでもよい。

【0009】樹脂の平均分子量は、1万から100万が好ましく、1万以下の分子量では成形加工品の強度が小さく実用に適さない。また、分子量が100万より高いと熔融した状態での粘度が高く成形加工性に劣る。乳酸系ポリマーには、必要に応じて可塑剤、さらに各種の改良剤を用いて混合、混練させたものでも良い。この場合には乳酸系ポリマーの比率が50%以上になるようにすればよい。また、ペレットの形状は直径1~4mmφで0.8~50mm³、好ましくは2~3mmφで9~20mm³である。

【0010】本発明の成形方法は通常の方法を用いて実施することが出来る。例えば、乳酸系ポリマーペレットで結晶性ポリマーの結晶化条件として、減圧下、又は、窒素雰囲気下にて70~130℃、好ましくは80~100℃で処理時間を1時間以上するのが好ましい。該結晶化したペレットは耐熱性が向上し、成形機のペレット供給口であるホッパー下部付近でのペレット同士の表面における融着がなくなり安定した成形が出来る。結晶化度が40~50%になると、軟化温度は120~140℃と50℃以上向上する。

【0011】添加剤は、結晶化したペレットに添加をすると成形条件の温度範囲が広くなり更に好ましい。ペレットに添加する方法としては通常の方法を用いて実施することが出来る。例えばタンブラー、リボンミキサー等を用いてペレットと添加剤とを混合することが出来る。

【0012】乳酸系ポリマーの成形温度は、樹脂の組成と成形機によって異なるが、成形機のホッパー下部は十分に冷却して20℃以下、次にシリンダー温度のホッパー側のC1部は110~170℃、以降C2~シリンダー先端部であるC4は170~250℃が好ましい。又、成形時にポリマーの熱劣化を防ぐため、ホッパー部を窒素雰囲気にする事は好ましいが、限定されない。

【0013】

【実施例】製造例1

90%L-乳酸10kgを150℃/50mmHgで3

時間攪拌しながら水を留出させた後、錫末6.2gを加え、150℃/30mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーに錫末28.8gとジフェニルエーテル21.1kgを加え、150℃/30mmHgで共沸脱水反応を行い留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応機に戻した。2時間後、反応機に戻す有機溶媒を4.6kgのモレキュラシープ3Aを充填したカラムを通してから反応機に戻るようにして、150℃/30mmHgで40時間反応を行い平均分子量Mw=110,000のポリ乳酸溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル44kgを加え希釈した後40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過し、10kgのn-ヘキサンで3回洗浄して60℃/50mmHgで乾燥した。この粉末を0.5N-HCL12kgとエタノール12kgを加え、35℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃/50mmHgで乾燥して、ポリ乳酸粉末6.1kg(収率85%)を得た。この粉末を押出で熔融しペレット化し、乳酸系ポリマーAを得た。ペレットは形状が3mmφで18mm³で、平均分子量Mw=110,000であった。

【0014】製造例2

L-乳酸100部をDL-乳酸100部に変えた他は製造例1と同様にしてペレット化し、乳酸系ポリマーBを得た。このポリマーの平均分子量はMw=110,000であった。

【0015】製造例3

L-乳酸100部をL-乳酸80部とヒドロキシカルボン酸成分としてグリコライド20部に変えた他は製造例1と同様にしてペレット化し、乳酸系ポリマーCを得た。このポリマーの平均分子量Mw=110,000であった。乳酸系ポリマーA~Cの平均分子量(重量平均分子量)はポリスチレンを標準としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより以下の条件で測定した。

装置 : 島津LC-10AD

検出器 : 島津RID-6A

カラム : 日立化成GL-S350DT-5、GL-S370DT-5

溶媒 : クロロホルム

濃度 : 1%

注入量 : 20μl

流速 : 1.0ml/min

以下、製造例1~3で得た乳酸系ポリマーA~Cを用いて、本発明に係わる乳酸系ポリマーよりなる成形方法の実施例について説明する。

【0016】実施例1

乳酸系ポリマーAを減圧下にて温度80℃で2時間熱処理して結晶化したペレットに、エチレンビス・ステアリン酸アミド(カオーワックスEB-P;花王石鹼製)を添加せず、日精FS80S12ASE射出成形機を使用して、温度はホッパー部:20℃、シリンダー部C1;

135℃、C2;170℃、C3とC4;190℃、金型;30℃、成形サイクル35秒で肉厚5mm、190mlのカップを成形した。得られた成形体の分解性についてカップを、温度35℃、水分30%の土壤中に埋設して分解試験を行い、外観を見た。結果を表-1に示す。以下の実験例1~4(エチレンビス・ステアリン酸アミド)を添加混合した場合と同等の効果が得られた。

【0017】実験例1

乳酸系ポリマーAを減圧下にて温度80℃で2時間熱処理して結晶化したペレット100重量部にエチレンビス・ステアリン酸アミド(カオーワックスEB-P;花王石鹼製)0.005重量部を添加しリボンブレンダーにて混合し、日精FS80S12ASE射出成形機を使用して、温度はホッパー部;20℃、シリンダー部C1;135℃、C2;170℃、C3とC4;190℃、金型;30℃、成形サイクル35秒で肉厚5mm、190

表-1

mlのカップを成形した。得られた成形体の分解性についてカップを、温度35℃、水分30%の土壤中に埋設して分解試験を行い、外観を見た。結果を表-1に示す。

【0018】実験例2~4

表-1に示す平均分子量11万の乳酸系ポリマーA~Cペレットを結晶化または、添加剤を添加して、射出成形品を得た。得られた成形体の分解性は実施例1と同様にした、結果を表-1に示す。

【0019】比較例1~2

乳酸系ポリマーAペレットを結晶化と添加剤の添加を無しを比較例1、添加剤量を0.1重量部にしたのを比較例2にして、実施例1と同様に成形をした。条件として温度を変えたが成形は不安定であった。

【0020】

【表1】

	実施例	実 験 例				比 較 例	
	1	1	2	3	4	1	2
樹脂の組成 (重量部)	A 100	A 100	A 100	A 50 B50	C 100	A 100	A 100
結晶化	80℃ 2時間	80℃ 2時間	なし	なし		なし	
高級脂肪酸 ビスアミド の組成と量 (重量部)	0	エチレン・ステアリン酸 アミド (EBS) 0.05		(EBS) 0.05		なし	(EBS) 0.1
成形性	安定で 良好	良 好				不安定	不安定
成形体の 外観	カップの形状と表面外観が 良 好					カップの形状が 不均一	
分解性 (3ヶ月間) 外観	外力により容易に形が崩れた					—	

【0021】

【発明の効果】本発明の効果の一つは、自然環境下で分解可能な乳酸系ポリマーペレットの耐熱性を改善し、成形工程における成形安定性を改善することである。本発明の効果の一つは、ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑

性ポリマー組成物を含んでなるペレットであって、結晶化させることにより耐熱性が改善された、乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットを提供することである。本発明の効果の一つは、ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物を含んでなるペレットを、予め結

晶化した後に成形することを特徴とする、乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットの成形方法を提供することができることである。本発明の効果の一つは、ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物を含んでなるペレットを、予め結晶化した後に成形することを特徴とする、乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットを成形して得

られる成形体を提供することができることである。本発明の効果の一つは、ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物を含んでなるペレットを、予め結晶化した後に成形することを特徴とする、乳酸系ポリマー組成物を含んでなるペレットの成形性を改善する方法を提供することができることである。

フロントページの続き

(72)発明者 味岡 正伸
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4F070 AA47 AB09 AB19 DB01 DC06
DC11
4F073 AA12 BA23 GA01 HA04
4F201 AR06 BA02 BA04 BD04 BL43
BL47 BN03